

ren kann, müßte man jede der Wirkungen isoliren, die beim Processe der Darstellung dieser Körper mitwirken; denn man hat gleichzeitig Chlor, Brom und Jod oder Alkali angewandt. Ich bin daher veranlaßt worden die That- sachen in Betreff der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol wieder vorzunehmen, und zwar ohne das Alkali, welches zur Erzeugung des Chloroform beigetragen hatte.

Hr. Liebig hat sich neuerdings mit diesem Studium beschäftigt. Ich habe indess die von ihm bekannt gemachten Resultate nicht richtig finden können, was ohne Zweifel von einer geringen Verschiedenheit der von uns untersuchten Producte herrührt. Indess da die von mir analysirten Substanzen dieselben Kennzeichen besitzen, welche er den von ihm beschriebenen beilegt, so habe ich mich auch der von ihm angenommenen Namen bedient.

*Chloral.* — Unter diesem Namen, der bloß an Chlor und Alkohol erinnert, bezeichnet Hr. Liebig das von ihm durch Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erhaltene Product. Nachdem ich versucht hatte mir dasselbe auf dem von Hrn. Liebig angezeigten Wege zu verschaffen, sah ich bald ein, daß man zu kürzeren Methoden schreiten müsse. Da ich bei verschiedenen Gelegenheiten mehr als ein Pfund Chloral bereitet habe, so halte ich die nachfolgenden Einzelheiten darüber nicht für unnütz.

Die sicherste Methode, Chloral zu erhalten, besteht darin, daß man trocknes Chlorgas auf absoluten Alkohol wirken läßt. Man wird sich leicht eine Vorstellung von den zu nehmenden Vorsichtsmaßregeln machen, wenn ich sage, daß zu einem halben Kilogramm wenigstens zwölf hundert Liter Chlorgas erfordert werden, und dabei ungefähr funfzehn hundert Liter Chlorwasserstoffgas entstehen.

Ich bereite das Chlor mittelst Manganhyperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure. Der angewandte Ballon faßt 15 bis 20 Liter, kann also alles Material aufnehmen, welches zur Erzeugung der Gesammtheit des Chlors nöthig ist, so daß ich nur Schwefelsäure hinzuzufügen brauche, in dem Maasse als es erforderlich wird.

Das Chlorgas wird in einer luftleeren Woulfeschen Flasche aufgefangen, wo es erkaltet und einen Theil seiner Feuchtigkeit absetzt. Von da geht es in eine zweite Flasche, die Chlorcalcium enthält, dann in eine dritte leere und trockne Flasche, die zur Aufnahme des Alkohols bestimmt ist, wenn während des Versuchs eine Absorption einträte. Endlich gelangt das Chlor in den Ballon, der den Alkohol enthält, an dessen Boden es entweicht. Dieser Ballon ist mit einer Röhre versehen, welche die Dämpfe der Chlorwasserstoffsäure in ein gutes Kamin leitet.

Man entwickelt einen lebhaften Strom von Chlor, das anfangs gänzlich in Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird. So wie diese Umwandlung sich verlangsamt, wird der Alkohol gelb. Man legt nun einige glühende Kohlen unter den Ballon, und sogleich verschwindet die Farbe. Von diesem Augenblick an muß man den Alkohol lauwarm halten, und, während man fortdauernd einen raschen Strom von Chlorgas durchleitet, seine Temperatur nach und nach erhöhen, bis die fast siedende Flüssigkeit nicht mehr auf das durchstreichende Chlor einwirkt.

Innerhalb 12 Stunden kann man so 200 Grm. Alkohol in Chloral verwandeln. Beim Arbeiten mit 5 bis 600 Grm. hat der Versuch nie drei Tage erfordert. Es ist zu glauben, daß Hr. Liebig diesen Proceß durch den eigends dazu erdachten Apparat erschwert hat, denn nach ihm würde es 12 bis 14 Tage zur Erlangung desselben Resultats bedurft haben.

Die im Ballon zurückbleibende Flüssigkeit wird mit dem zwei- oder dreifachen Volume concentrirter Schwe-

felsäure gemischt, das Gemenge in eine Retorte gethan und sogleich einer gemäßigten Destillation unterworfen. So wie das Feuer einwirkt, sammelt sich das Chloral auf der Oberfläche der Säure, in Gestalt eines klaren und sehr flüssigen Oels, das sich rasch verflüchtigt. Sobald die ölige Schicht verschwunden ist, bricht man die Destillation ab.

Das flüchtige Product wird in einem Ballon mit Thermometer gebracht, und darin sieden gelassen, bis der Siedpunkt auf  $94^{\circ}$  oder  $95^{\circ}$  C. gestiegen ist. Anfangs ist dieser weit niedriger; allein bald gelangt er auf diesen festen Stand.

Die rückständige Flüssigkeit wird wiederum mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, und dann abermals sieden gelassen. Endlich bringt man das Product in eine Retorte, in welche man etwas gelöschten und darauf frisch roth geglühnten Kalk gethan hat. Man destillirt dann in einem Bade von Kochsalz, und erhält so Chloral, das ich als ganz oder sehr nahe rein betrachte.

Diese Reinigungsmethoden sind den von Hrn. Liebig angewandten ähnlich. Ich werde also nur in einigen Worten ihren Zweck und ihre Wirkung auseinandersetzen.

Die Schwefelsäure wird angewandt, um den der Einwirkung des Chlors entgangenen Alkohol abzuschneiden. Sie hält diesen Alkohol zurück oder verwandelt ihn in Aether; sie bemächtigt sich überdies des Wassers, welches das rohe Chloral begleitet. Durch das Sieden des mit Schwefelsäure behandelten Chlorals befreit man es von der Chlorwasserstoffsäure, dem Schwefeläther oder selbst völlig von dem etwa noch zurückgebliebenen Alkohol. Durch die Rectification über Aetzkalk befreit man endlich das Chloral von der rückständigen Chlorwasserstoffsäure, und sobald man die Temperatur mäßigt, bleibt das Chloralhydrat in der Retorte zurück, denn dessen Siedpunkt ist weit höher als der des wasserfreien Chlorals.

Hr. Liebig bemerkt mit vollem Recht, daß man vermeiden müsse, einen Ueberschufs von Kalk anzuwenden. In der That, so wie die Substanz fast verflüchtigt ist und der Kalk befindet sich mit Chloraldampf zusammen, so stellt sich eine der lebhaftesten Reactionen ein, der Kalk wird glühend, und alles Chloral wird zerstört und durch ein gelbliches Oel ersetzt, welches sich verflüchtigt, das ich aber nie untersucht habe. Chlorcalcium und eine braune Substanz bleiben zurück.

Sobald man wasserfreies Chloral hat, braucht man es nur mit seinem gleichen Volume Wasser zu vermengen, um Chloralhydrat zu erhalten. Es löst sich mit Erwärmung, und die Flüssigkeit, im Vacuo und selbst an der Luft abgedampft, liefert die schönsten Krystalle von Chloralhydrat.

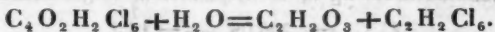
*Wasserfreies Chloral.* — Wie ich es erhalten, ist das wasserfreie Chloral eine farblose, ölige, neutrale, eigenthümlich und durchdringend riechende Flüssigkeit, die auf Silbersalze keine Wirkung ausübt. Sie ist sehr ätzend, vor Allem wenn die Haut dem Dampf der siedenden Flüssigkeit ausgesetzt wird. Die Salpetersäure schien mir, selbst heifs, ohne Wirkung auf dasselbe. In Chlorgas zum Sieden gebracht oder in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlicht ausgesetzt, erleidet es keine Veränderung. Es färbt sich nur blafs gelb, so wie es mit dem Chlor in Berührung kommt, indem es etwas von diesem löst.

Die verschiedenen Resultate meiner Analysen geben für das Chloral die Formel:  $C_4H_2Cl_6O_2$ .

Die Dichte des Chloraldampfs nach dieser Formel berechnet, ist 5,061; der Versuch gab im Mittel 5,05.

Durch Basen, wie Kali, Natron, Baryt u. s. w., selbst Ammoniakflüssigkeit, verwandelt sich das Chloral unter Einwirkung des Wassers in Chloroform und Ameisensäure. Seine Formel erklärt diese Reaction vollkommen. In der That kann man das Chloral ansehen als bestehend aus gleichen Volumen von Chloroform und Koh-

lenoxyd, und bekanntlich bildet das Kohlenoxyd, wenn es sich mit Wasser verbindet, Ameisensäure. Diese Reaction des Chlorals kann auf folgende Weise dargestellt werden:



Da aber das Chloroform seinerseits ebenfalls durch eine siedende Alkalilauge zur Bildung eines Metallchlorids und eines ameisensauren Salzes Anlaß giebt, so begreift man, daß ein Antheil dieses Körpers genau auf dieselbe Weise zerlegt werden muß, um so mehr, da er bei Einwirkung der Base im Entstehen begriffen ist. Daraus entspringt eine neue Quantität sowohl vom ameisensauren Salz wie vom Chlorid.

Ich würde meine Formel dieser Probe unterworfen haben, wenn ein Versuch des Hrn. Liebig mir nicht die Mittel geliefert hätte, mich desselben zu entheben. Er sah, daß bei der Zersetzung des Chlorals durch Barytwasser auf 1 Atom Chlorbarium 2,1 Atome ameisensauren Baryts gebildet werden. Ich finde durch meine Formel, daß sich hätten 2,2 Atome von letzterem bilden müssen, was besser mit der Erfahrung stimmt, als der von Hrn. Liebig selbst angestellte Calcül, nach dem sich 2,5 Atome bilden sollen.

*Chloralhydrat.* — Ich habe bereits gesagt, daß das Chloral sich unter Wärmeentwicklung in Wasser löst und daß die Lösung im trocknen Vacuo zu einer weißen Masse krystallisirt. Dieselbe Masse erhält man durch freiwillige Verdunstung an der Luft; das Chloral krystallisirt dabei sogar regelmäßig und nimmt eine rhomboidale Form an.

Die Analyse des Chlorals schien mir leicht, und, als Mittel zur Prüfung der vorhergehenden Formeln, beachtenswerth. Das von mir analysirte war immer im Vacuo getrocknet, und zwar, nachdem es gepulvert worden, denn die krystallinische Masse hält beigemengtes Wasser zurück.

Meine Analysen führen zu der sehr einfachen Formel:  $C_4H_2Cl_6O_2 + H_4O_2$ , nach welcher jedes Volum Chloral mit einem Volume Wasserdampf verbunden und die Zusammensetzung in Gewichtstheilen folgende ist:

$C_4$	= 306,08	= 14,7
$H_2$	= 37,50	= 1,7
$Cl_6$	= 1327,92	= 64,1
$O_4$	= 400,00	= 19,5
	<hr/>	<hr/>
	2071,50	100,0.

Nach dieser Zusammensetzung läßt sich, wie man sieht, das Chloralhydrat betrachten als Chlorwasserstoffsäure und Kohlenoxyd. Nichts deutet aber an, daß die Elemente auf diese Weise vereinigt seyen, im Gegentheil beweist Alles, daß wir eine bloße Verbindung von Chloral mit Wasser haben.

In der That fand ich die Dichte des Dampfs = 2,76. Nimmt man nun die Dichte des wasserfreien Chlorals und die des Wasserdampfs, so findet man:

$$1 \text{ Vol. Chloral} = 5,061$$

$$1 \text{ Vol. Wasserdampf} \quad 0,620$$

$$\hline 5,681 \text{ und } \frac{1}{4} \times 5,681 = 2,840 \text{ '})$$

Mithin besteht das Chloralhydrat aus einem Volume wasserfreien Chlorals und einem Volume Wasserdampf, ohne Verdichtung.

*Unlösliches Chloral.* — Mit diesem Namen bezeichnet Hr. Liebig eine sonderbare Substanz, die sich bildet, wenn man Chloral in gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure überläßt. Um sie zu erhalten brachte ich in eine Flasche mit eingerie-

1) Daß diese Zahl mit der Beobachtung stimmt, wäre übrigens an sich kein Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Zusammensetzung; denn  $1\frac{1}{2}$  Vol.  $Cl_2H_2 + 1$  Vol. CO geben genau dasselbe Resultat. Nur die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Zusammensetzung ist es, weshalb Keiner sie annehmen wird. P.

benem Stöpsel reines Chloral und das fünf- bis sechsfache Volum käuflicher Schwefelsäure. Die Flasche wurde darauf verstöpselt. Am andern Morgen fand sich das Chloral verwandelt in eine weisse, undurchsichtige und ziemlich feste Substanz. Ich wartete einige Tage, rührte darauf das Ganze in Wasser und zerrieb dabei sorgfältig die Substanz, um das Auswaschen zu erleichtern. Ich brachte dann Alles auf ein Filtrum, und wusch es mit siedendem Wasser, so lange die Flüssigkeit sauer erschien.

Das auf dem Filtrum gebliebene weisse Pulver wurde erst an der Luft und dann im Vacuo getrocknet. Da ich aber gewahrte, dafs die Substanz fortwährend an Gewicht verlor, so analysirte ich die blofs an der Luft getrocknete Substanz; diese gab aber dieselben Resultate wie die im Vacuo getrocknete. Es scheint also, als sey diese Substanz im trocknen Vacuo sublimirbar.

Das Product besitzt sonderbare Eigenschaften. Es ist selbst in siedendem Wasser wenig löslich; Alkohol und Aether lösen es gleichfalls nicht. Heifse Schwefelsäure und Alkali-Lösungen verhalten sich gegen dasselbe fast wie gegen Chloral. Erhitzt man es in einem Oelbade bis  $150^{\circ}$  und selbst bis  $200^{\circ}$  C., so sieht man es destilliren, ohne dafs es schmilzt. Das Destillat ist jedoch sehr dünnflüssig und krystallisirt auf die Weise des Chloralhydrats. Es bleibt eine unbestimmbare Spur Kohle zurück. Die Substanz scheint sich demnach gänzlich, aber modificirt zu verflüchtigen.

Alle diese Eigenschaften pafsten so gut zu einer mit dem Chloralhydrat isomeren Substanz, dafs ich vermuthete, ich würde bei ihrer Analyse wieder die Zusammensetzung des Chlorals bekommen. Ganz im Gegentheile fand ich aber bei diesem unlöslichen Chloral eine Zusammensetzung, welche zeigt, dafs es in Folge einer ziemlich verwickelten Reaction zwischen den Elementen des Chlorals gebildet worden seyn mufs. Ich wiederholte da-

her die Analysen mehrmals mit der Vorsicht, dabei neue (d. h. zu verschiedenen Zeiten bereitete) Producte anzuwenden; allein die Zusammensetzung erwies sich constant; da nun überdies die Substanz wegen ihrer Unlöslichkeit leicht darzustellen ist, so glaube ich nicht, daß sich ein Fehler in die Analyse eingeschlichen habe. Ich erhielt die Resultate:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	17,82	17,70	17,75
Wasserstoff	1,11	1,20	1,10
Chlor			67,74
Sauerstoff			13,41
			<hr/> 100,00.

Die sehr einfache Formel:  $C_3 H_2 O_2 Cl_4$  schien dieser Analyse zu entsprechen; allein sie gäbe 17,2 Kohlenstoff und 66,7 Chlor, Zahlen, die offenbar zu klein sind. Die letzte der obigen Analysen hatte gerade zum Zweck, die Resultate in Bezug auf diese Formel zu prüfen; allein man sieht, daß sie gleiche Zahlen gab wie die beiden vorhergehenden. Die rohe Formel, welche dem Mittel aus den Analysen entspricht, ist ziemlich zusammengesetzt, nämlich  $C_{12} H_8 Cl_{16} O_7$ , und giebt:

$C_{12}$	= 918,24	17,62
$H_8$	= 50,00	0,96
$Cl_{16}$	= 3541,12	67,98
$O_7$	= 700,00	13,44
	<hr/> 5209,36	<hr/> 100,00.

Vergleicht man diese Formel mit der des Chlorals, so sieht man, daß sie vorgestellt wird durch drei Atome Chloral, welche zwei Atome Chlor verloren und ein Atom Wasser aufgenommen haben.

Kehren wir jetzt zu der Gesamtheit der obigen Resultate zurück, so sehen wir, daß es leicht ist, nicht bloß alle dabei beobachteten Reactionen zu erklären, son-



dern auch viele andere, die auf den ersten Blick wenig dahin zu gehören scheinen.

Man sieht, bei erschöpfender Einwirkung des Chlors auf den Alkohol, behält dieser seinen Kohlenstoff und Sauerstoff unverändert, dagegen verliert er von zwölf Atomen Wasserstoff zehn, und nimmt dafür sechs Atome Chlor auf.

4 Volume Alkohol =  $\begin{cases} 4 \text{ Vol. Kohlenstoff} & = \text{C}_4\text{H}_8 \\ 4 \text{ Vol. Wasserdampf} & = \text{H}_4\text{O}_2 \end{cases}$

und 16 Vol. Chlor liefern zuletzt:

20 Vol. Chlorwasserstoff  $= \text{C}_{10}\text{H}_{10}$

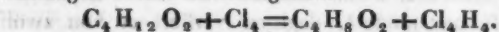
4 Vol. Chloral  $= \text{C}_4\text{O}_2\text{H}_2\text{Cl}_6$

Es giebt also jedes Volum Alkohol zuletzt ein Volum Chloral.

Studirt man diese Resultate aufmerksam, so sieht man überdies, daß die zehn dem Alkohol entzogenen Atome Wasserstoff nur durch sechs Volume Chlor ersetzt worden sind. Nun wufste ich aus den Versuchen über die Einwirkung des Chlors auf das Terpenthinöl, daß jedes fortgenommene Volum Wasserstoff durch ein gleiches Volum Chlor ersetzt wird, was übrigens mit dem Resultat übereinstimmt, welches Hr. Gay-Lussac bei Behandlung des Wachses mit Chlor erhielt. Ich mußte also erwarten, daß die zehn vom Alkohol verlorenen Volume Wasserstoff durch zehn Volume Chlor ersetzt werden würden, was aber nicht der Fall ist.

Die Ursache dieses Unterschiedes ist leicht einzusehen. Der Alkohol kann gedacht werden als Wasser mit Kohlenwasserstoff, und sobald man annimmt, daß das Chlor auf den Wasserstoff des Wassers ganz anders wirkt, als auf den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs, hat man den Schlüssel zu der scheinbaren Anomalie. Man begreift nach dieser Unterscheidung, daß Chlor und Alkohol hier wirklich Kohlenwasserstoff, Wasser und Chlor vorstellen. Werden diese Körper in Berührung gebracht, so begreift man, daß das Chlor die Zersetzung des Was-

sers veranlaßt, sich mit dem Wasserstoff zur Chlorwasserstoffsäure verbindet, und dem Kohlenwasserstoff die Fähigkeit läßt, sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu vereinigen. Man hat demgemäß:



Allein die Formel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ist nichts anderes als die des Essigäthers; es war daher wesentlich zu ermitteln, ob dieser Aether hiebei gebildet werden könnte.

Ich nahm eine Flasche, welche drei Liter trocknes Chlor enthielt und schüttete sechs Gramm Alkohol hinein, was ungefähr den von der Formel angezeigten Verhältnissen entspricht. Die Flasche erhitzte sich stark und in kurzer Zeit verschwand das Chlor. Die Flüssigkeit auf einen Ueberschuß von Kreide in eine Retorte gegossen, zerfiel sogleich, als sie erwärmt wurde, in zwei Schichten. Die eine, sehr leicht, sehr dünnflüssig und ätherisch, liefs sich im Wasserbade gänzlich überdestilliren; sie war dann vollkommen neutral und besafs im hohen Grade die Eigenschaften des Essigäthers.

Setzt man zu Alkohol portionenweis Kalk nach Maafgabe wie er durch das Chlor verschwindet, so kann man die Action nach Belieben mäfsigen, und erhält auf diese Weise den Essigäther in weit gröfseren Mengen als auf dem vorherigen Wege.

Endlich braucht man bei der Bereitung des Chloräthers die obenaufschwimmende Flüssigkeit, nachdem man sie von diesem Aether getrennt hat, nur mit Kreide zu sättigen und im Sandbade zu destilliren, um sich von der Anwesenheit des Essigäthers darin zu überzeugen. Mehre Chemiker haben ihn bereits in diesem Producte aufgefunden <sup>1)</sup>.

Allein ich glaube versichern zu können, dafs der Essigäther, dies erste Product der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol, in dem Maafse verschwindet als der Chloräther gebildet wird. In der That nimmt man Al-

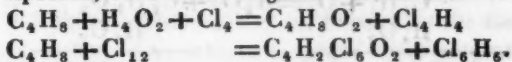
1) Diese Annal. Bd. XXIV S. 281 und Bd. XIV S. 538. P.

kohol, der mit Chlor behandelt worden, bis sich Chloräther zu zeigen anfängt, so kann man viel Essigäther von ihm abscheiden. Nimmt man dagegen Alkohol, der bis zur aufgehörenden Bildung von Chloräther mit Chlor behandelt worden, so findet man nur Spuren von Essigäther darin, die bloß durch den Geruch zu erkennen, aber weder durch Wasser noch durch Chlorcalciumlösung abzuscheiden sind.

Dieses gesetzt, sieht man, daß sich bei der Einwirkung des Chlors anfangs aus 4 Volumen Alkohol zwei Volume Essigäther bilden, indem der Alkohol 4 Volume Wasserstoff verliert und damit 8 Volume Chlorwasserstoffsäure bildet, ohne daß das Chlor sich mit den übrigen Elementen des Alkohols vereinigt.

Von diesem Punkte an, der die Gränze bezeichnet, bei welcher alles Wasser des Alkohols verschwunden ist, tritt die Einwirkung des Chlors in die oben angegebene Regel. Es bleiben uns in der That  $C_4H_8O_2$ , die, indem sie  $H_6$ , verlieren, genau  $Cl_6$  aufnehmen, um 4 Vol. Chloral zu bilden.

Dividirt man demnach die Reaction zu diesen beiden Epochen, so hat man folgende Verhältnisse:



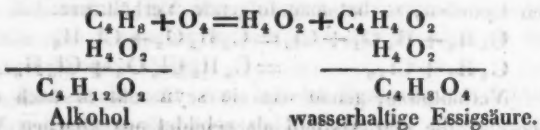
Verhältnisse, genau wie sie seyn müssen nach der Theorie, die den Alkohol als gebildet aus gleichen Volumen Wasserdampf und Kohlenwasserstoffgas betrachtet. Wenn man solche Thatsachen mit Aufmerksamkeit untersucht, können wenig Zweifel über die wahre Natur des Alkohols übrig bleiben.

Die Regel über die Einwirkung des Chlors, welche sich aus den vorhergehenden Versuchen ergibt, läßt sich gewiß auf alle Körper anwenden, die entwasserstoffend wirken. Ich habe versucht mir auf diese Weise die wohl bekannte Wirkung des Sauerstoffs auf den Alkohol, d. h. die Erscheinungen der Essigbildung zu erklären.

Es steht gegenwärtig fest, daß der Alkohol durch bloße Aufnahme von Sauerstoff unter Bildung von Wasser in Essigsäure verwandelt wird. In Ermangelung directer entscheidender Versuche kann schon ein bloßer Vergleich der Zusammensetzung des Alkohols und der Essigsäure die Zweifel in dieser Beziehung zerstreuen. Allein nach welchem Gesetze geschieht diese Reaction? Diefs, was noch keine Person zu erklären wußte, will ich hier versuchen zu erläutern.

Klar ist, daß der Sauerstoff, bei seiner Einwirkung auf den Alkohol, nicht auf das in diesem enthaltene Wasser reagiren kann, und daß, wenn er auf den Kohlenwasserstoff wirkt, jedes fortgehende Atom Wasserstoff durch ein halbes Atom Sauerstoff ersetzt werden muß. Und diels geschieht in der That bei der Essigbildung. Läßt man Sauerstoff auf Kohlenwasserstoff einwirken, in der Weise, daß letzterem 4 Volume Wasserstoff entzogen werden, so müssen diese durch zwei Volume Sauerstoff ersetzt werden, und diels angenommen, findet sich der Alkohol in Essigsäure verwandelt.

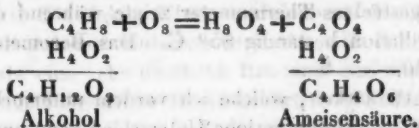
Denn man hat:



Diese Erklärung scheint mir richtig. Diefs ist übrigens das erste Mal, daß man versucht hat, die so leichte Umwandlung des Alkohols in Essigsäure auf eine rationelle Weise zu erklären.

Geht man von dem oben angegebenen Gesichtspunkt aus, so sieht man, daß, wenn man dem Kohlenwasserstoff die Gesamtheit seines Wasserstoffs nimmt, 4 At. Sauerstoff zur Ersetzung desselben erforderlich sind. Der so modificirte Alkohol findet sich dann in Ameisensäure verwandelt. Man hätte demnach bei gehörigem Verständ-

nifs der Theorie der Essigbildung mit Sicherheit voraussehen können, daß unter einem stärker oxydirend wirkenden Einfluß als dem der Luft, der Alkohol sich in Ameisensäure verwandeln würde. Diefs ist es auch, was Hr. Döbereiner vor langer Zeit verwirklicht hat, als er ein Gemenge von Alkohol, Manganhyperoxyd und Schwefelsäure der Destillation unterwarf. Diefs Resultat läßt sich folgendermaßen ausdrücken:



Man sieht hier noch deutlicher wie bei der Erzeugung der Essigsäure, daß das Wasser des Alkohols unverletzt bleibt, und in die neue Verbindung eintritt, um die Elemente der Säure zu vervollständigen.

Die *Holländische Flüssigkeit*, über welche Hr. Liebig und ich neuerdings Beobachtungen bekannt gemacht haben <sup>1)</sup>, besteht nach meiner Analyse aus gleichen Volumen Chlor und Kohlenwasserstoff, während Hr. Liebig annimmt 8 Volume Kohle, 15 Volume Wasserstoff und 8 Volume Chlor. Da diese Flüssigkeit mir Gelegenheit darbot, die vorhin aufgestellte Regel zu prüfen, und ich überdies längst wünschte, die Analyse derselben wieder vorzunehmen, so habe ich dies jetzt gethan.

Ich bereitete einige Unzen dieser Flüssigkeit, indem ich Kohlenwasserstoffgas, bereitet aus  $1\frac{1}{2}$  Kilogrammen Alkohol, gleichzeitig mit feuchtem Chlorgas in einen Ballon treten ließ, und dafür sorgte, daß das Chlor nie im Ueberschuß vorhanden war. Das Product wurde erst mit Wasser, dann mit schwacher Kalilauge gewaschen, und, nachdem es von dieser abgossen worden, im Sandbade über Chlorcalcium destillirt. Es blieb, wie vor auszusehen, Chloräther in der Retorte zurück. Da ein

1) Diese Annalen, Bd. XXIV S. 282 und 582. P.

wenig Chloräther hatte übergehen können, so destillirte ich die Substanz abermals über Kalistücke ab. Der schwachbraune Rückstand zeigte auch in der That, daß etwas Chloräther durch das Kali zersetzt worden war. Ich nahm nun die Substanz abermals vor, schüttelte sie mit concentrirter Schwefelsäure und destillirte sie im Wasserbade von dieser Säure ab. Endlich destillirte ich sie über fein gepulverten wasserfreien Baryt. Ein in die Retorte gestecktes Thermometer zeigte während der ganzen Destillation beständig  $85^{\circ}$  C. Das Barometer stand auf 0<sup>m</sup>,770.

Die Flüssigkeit, welche ich vordem untersuchte, siedete bei  $86^{\circ}$ . Dieser geringe Unterschied kann vom Thermometer herrühren. Die von Hrn. Liebig analysirte Flüssigkeit siedete dagegen bei  $82^{\circ},4$  C. Ich habe niemals Holländische Flüssigkeit von einem so niedrigen Siedpunkt gehabt.

Diejenige, welche ich zuletzt nach Behandlung mit Baryt erhielt, gab mir bei der Analyse folgende Resultate: 0,219 Wasser und 0,528 Kohlensäure von 0,589 Substanz. Diefs macht:

Kohlenstoff	24,80
Wasserstoff	4,13
Chlor	71,07
	<hr/> 100,00.

Nach der allgemein angenommenen Formel, welche meine älteren Versuche bestätigen, würde man haben:

C	= 76,52	— 24,65
H <sub>2</sub>	= 12,50	— 4,03
Cl	= 221,32	— 71,32
	<hr/> 310,34	<hr/> 100,00.

Man sieht, daß meine neue Analyse so gut mit dieser Rechnung übereinstimmt, wie es nur irgend eine Analyse thun kann.

Die Unterschiede zwischen meinen und Hrn. Liebig's Resultaten kann ich mir nicht erklären. Vielleicht wird die Holländische Flüssigkeit zuweilen von einer andern Substanz begleitet; allein die Beständigkeit, welche die von mir analysirte während der ganzen Destillation in ihrem Siedpunkt zeigte, läßt mich nicht glauben, daß sie etwas Fremdartiges einschloß.

Mittlerweile kann ich annehmen, daß die von mir analysirte Flüssigkeit Chlor und Doppelt-Kohlenwasserstoff zu gleichen Volumen enthalte. Dies zugegeben, bietet sie eine sehr niedliche Reaction dar, welche unter die vorhin aufgestellte Regel gehört. Wie bekannt bildet sich, wenn Chlor auf die Holländische Flüssigkeit im Sonnenlicht wirkt, ein ganz vom Wasserstoff freier Chlorkohlenstoff, und nach der bereits angezeigten Regel müssen 4 Volume Chlorkohlenwasserstoff entstehen und zwei Volume Chlor in die erzeugte Verbindung eintreten. Mithin muß sich nach dieser Regel ein Chlorkohlenstoff erzeugen, der zwei Volume Kohlenstoff und drei Volume Chlor enthält. Bekanntlich ist aber dies gerade der von Faraday dargestellte Chlorkohlenstoff.

Die Chemiker wissen, daß die Cyanwasserstoffsäure, wenn sie in Chloreyan verwandelt wird, ein Volum Wasserstoff verliert und dafür genau ein Volum Chlor aufnimmt.

Das von Cyanwasserstoffsäure befreite Bittermandelöl verwandelt sich an der Luft in Benzoësäure. Es verliert dabei zwei Volume Wasserstoff und nimmt dafür ein Volum Sauerstoff auf, wie es die obige Regel verlangt.

Derselbe Körper, mit Chlor behandelt, verliert zwei Volume Wasserstoff und nimmt dafür genau zwei Volume Chlor auf, wie sich vorausschen liefs.

Es ist daher nicht zu gewagt, den Satz aufzustellen, daß jede wasserstoffhaltige organische Substanz bei Behandlung mit einem dehydrogenirenden Körper eine *aequi-*

*valente* Menge dieses Körpers für den verlierenden Wasserstoff aufnimmt. Wohl verstanden, daß wenn das so gebildete Product sich mit der reagirenden Substanz vereinigen kann, diese Verbindung zu Stande kommt und die wahren Kennzeichen der Reaction versteckt. Ist man aber einmal darauf vorbereitet, so wird es leicht die ursprünglichen Producte von den nachfolgenden zu unterscheiden. Die Chemiker werden so häufig Gelegenheit haben diese Regel der Probe des Experiments zu unterwerfen, daß man hoffen darf in kurzer Zeit zu erfahren, bis wie weit sie verallgemeinert zu werden verdient.

Ich will hier noch eine merkwürdige Thatsache anführen, in sofern die Erklärung, welche ich von denselben gebe, dazu dienen kann, wenigstens bis zu einem gewissen Punkte, die von vielen Chemikern beobachteten und von Hrn. Berzelius noch jetzt nicht angenommenen Resultate zu verstärken. Ich meine die Zusammensetzung des Zuckers. Der berühmte schwedische Chemiker nimmt mehr Wasserstoff darin an, als zur Bildung von Wasser mit dem vorhandenen Sauerstoff erforderlich wäre. Die HH. Gay-Lussac und Thénard, Prout, ich selbst, und alle Chemiker, die den Zucker analysirt, haben keinen überschüssigen Wasserstoff darin gefunden, was mit der von uns nach der bekannten Wirkung der Hefe aufgestellten rationellen Formel übereinstimmt. Wir betrachten den Zucker als einen Kohlensäure-Aether.

Nun weiß man seit langer Zeit, daß der Zucker, wenn er durch Salpetersäure oxydirt wird, in Oxalsäure übergeht, und wenn meine Regel richtig ist, muß dem nach unserer Formel so seyn, denn der Zucker enthält 12 At. Kohlenstoff, 5 At. Sauerstoff und 10 At. Wasserstoff. Wenn von diesen 10 At. Wasserstoff zwei als Wasser vorhanden sind, so müssen sie ohne Ersetzung verschwinden; die übrigen acht werden aber durch 4 At. Sauerstoff ersetzt, und diese, verbunden mit dem schon



im Zucker enthaltenen 5 At. Sauerstoff und mit dessen ganzen Kohlenstoffgehalt, geben  $C_6O_9$ , d. h. 3 At. Oxalsäure. Wenn der Zucker nicht ein Atom Wasser in Verbindung enthielte, würde die Regel, die ich jetzt aufstelle, nicht anwendbar auf ihn seyn.

Alle diese neuen oder schon bekannten Thatsachen schliessen sich so eng an die in unserer Abhandlung über die Aetherarten vorgetragene Theorie, daß ich Ursache habe zu glauben, sie werde künftig als eine beachtungswürdige Führerin zu betrachten seyn. Es bleibt nur noch übrig, verschiedene mir zweifelhaft scheinende Punkte aufzuklären; ich werde es thun, sobald als es meine Geschäfte erlauben, und mir dann die Ehre geben, meine Resultate, wie sie auch ausfallen, der Academie mitzutheilen. Man fühlt wohl, daß, wenn auch unsere Theorie, ungeachtet so vieler neuen Untersuchungen, noch aufrecht steht, sie doch vor Thatsachen, die uns noch nicht bekannt waren, fallen könnte, obgleich uns daraus kein Vorwurf zu machen seyn würde. Diese Theorie wird, wie so viele andere, ihre Zeit gehabt haben, allein indem sie der organischen Chemie einen nicht zu läugnenden Impuls ertheilte, wird sie derselben doch einen großen Dienst erwiesen haben.

---

### XCIX. *Ueber die Lagerstätte des Platins im Ural.*

---

Die bisher bekannt gewesenen platinführenden Sandlager in der Nähe von Nischne-Tagilsk liegen bekanntlich alle auf dem Westabhange des Urals. Sie finden sich in kleinen Thälern, die auf einer sumpfigten, mit Wald bedeckten und von NW. nach SO. streichenden Hochebene Martian ihren Anfang nehmen, auf welcher hiernach wahr-

scheinlich das ursprüngliche Vorkommen des Platins zu suchen ist. Der Platinsand ist in den nördlicheren Thälern auf Chloritschiefer, in den südlicheren auf Serpentin abgelagert, und besteht auch größtentheils aus nichts anderem, als aus mehr oder weniger zerriebenem Chloritschiefer und Serpentin in den nördlicheren und aus zerriebenem Serpentin allein in den mehr südlich gelegenen Thälern. Quarz, der in dem Goldsande des Urals so häufig vorkommt, da er wahrscheinlich auf der ursprünglichen Lagerstätte des Goldes das Ganggestein gebildet hatte, wie diess bei dem noch jetzt entstehenden Golde im Ural und fast überall der Fall ist, findet sich in dem Platinsande nur in äußerst geringer Menge, und Brauneisenstein, durch Zersetzung von Eisenkies entstanden, auch ein sehr häufiger Begleiter des Goldes, kommt darin gar nicht vor. Dagegen findet sich noch in dem Platinsande häufig Chromeisenstein, in Körnern, deutlichen Octaëdern, oder in größeren körnigen Stücken, welche nicht selten Platin eingewachsen enthalten <sup>1)</sup>. Ein sehr lehrreiches Stück der Art befindet sich in dem Königl. mineralogischen

- 1) Berzelius, Frick und Wöhler, die sich mit der Untersuchung der bei der Reinigung des Platins abfallenden Rückstände beschäftigten, haben darin auch Titansäure gefunden. Da sie von so vielen ausgezeichneten Chemikern angegeben wird, so ist an ihrem Vorhandenseyn in den Rückständen nicht zu zweifeln, wemgleich ich bei einer sorgsamten Untersuchung des Platinsandes sowohl, als auch der Platinrückstände keine Substanzen gefunden habe, die als bekannten Bestandtheil Titansäure enthielten. Dafs sie, wiewohl angegeben ist, in der Verbindung mit Eisenoxiden als Titaneisen, darin vorkomme, scheint mir nicht wahrscheinlich, da ich unter den Krystallen, die sich in dem Platinsande finden, nur die Octaëder des Chromeisensteins, nie aber Rhomboëder, in welchen das Titaneisen krystallisirt, bemerkt, und was ich von Körnern vor dem Löthrohre untersucht habe, immer die so deutlichen Reactionen des Chromeisens, nie aber die des Titaneisens zeigten. Es mufs hiernach also ungewifs bleiben, in welcher Verbindung die Titansäure in dem Platinsande vorkommt.

Museum von Berlin, und ist, wie die meisten übrigen größeren Platinstücke der Sammlung, ein Geschenk des Hrn. Al. v. Humboldt, der es von seiner Reise im Ural mitgebracht hatte. Eben so finden sich in dem Platinsande zuweilen Stücke Serpentin mit eingesprengtem Chromeisenstein, wonach es also wahrscheinlich wurde, da auch das Platin ursprünglich in Serpentin eingewachsen vorkommt. Diese Vermuthung ist jetzt zur Gewißheit geworden, da nach einem Schreiben des Hrn. Schwetsow, Verwalter der den Hrn. Demidow gehörigen Kupferhütten zu Nischne-Tagilsk, an Hrn. Al. v. Humboldt, man nun auch in dem Platinsande ein Stück Serpentin gefunden hat, worin Chromeisenstein und Platin zusammen eingewachsen ist.

Gold kommt in dem Platinsande von Nischne-Tagilsk nicht vor, oder nur in sehr geringer Menge in dem Platinsande des am nördlichsten gelegenen Suchowissem genannten Thales. Auf den östlichen Gehängen der Hochebene Martian hatte man indessen schon zur Zeit der Reise des Hrn. von Humboldt Lager von Goldsand aufgefunden, der Platin, aber nur in sehr geringer Menge, beigemengt enthielt. Die darauf angelegten Goldwäschen liegen an dem östlichen Abhänge in den tieferen Theilen kleiner Thäler ganz in der Nähe des großen Hüttenreiches von Tscherno-Istotschinsk, einer Eisenhütte, die von Nischne-Tagilsk 23 Werste gegen SSW. entfernt ist. Nach dem eben erwähnten Schreiben des Hrn. Schwetsow hat man jetzt auch in dem oberen Gebänge dieser Theile Sand gefunden, der sehr reich an Platin ist, so daß jetzt dieses Metall also auch auf der Ostseite des Uralrückens bei Nischne-Tagilsk vorkommt, und die zuerst von Schwetsow über den ursprünglichen Sitz des Platins ausgesprochene Vermuthung immer wahrscheinlicher wird.

Bekanntlich findet man das Platin in dem Platinsande von Nischne-Tagilsk zuweilen in Stücken von be-

deutender Größe. Ein solches Stück, 3 Pfund  $6\frac{1}{2}$  Loth (Preufs. Gewicht) schwer, brachte Hr. Al. von Humboldt von seiner Reise nach Sibirien mit; es war ein Geschenk an Sr. Maj. den König von den Hrn. Demidow, und macht jetzt einen Schmuck des hiesigen königlichen mineralogischen Museums aus. Dasselbst befindet sich auch ein Modell von dem Stücke, welches zur Zeit der Reise des Hrn. v. Humboldt das größte war, welches man gefunden hatte, und welches ein Gewicht von  $10\frac{2}{3}$  Russischen Pfunden (von denen 8 auf 7 Preussische gehen) besitzt. Seit dieser Zeit hat man noch größere gefunden, und Hr. Schwetsov erwähnt in seinem Schreiben an Hrn. v. Humboldt, daß man ganz neuerlich ein Stück von 20 Russischen Pfunden gefunden habe, das nun schon das dritte von dieser Größe sey. Er bemerkt ferner, daß er auf den erwähnten Goldwäschchen auch ein Stück Chromeisenstein mit Gold gefunden habe. Dergleichen Stücke, und nicht bloß von Chromeisenstein, sondern auch von Serpentin, mit eingesprengtem Golde, hatte man auch schon früher in einem Goldsandlager in der Nähe von Kyschim, südlich von Katharinenburg im Ural, gefunden, welches zeigt, daß das Gold auch ähnlich dem Platin in Serpentin eingewachsen vorkomme, und sich nicht allein auf Gängen im Quarz finde, wenngleich man bis jetzt im Ural Gold im anstehenden Serpentin eben so wenig wie Platin gefunden hat.

G. Rose.

### C. *Berichtigung.*

In dem XXVII Bd. dieser Annalen (den ich durch Zufall erst ganz kürzlich erhielt) findet sich S. 627 eine Notiz von F. Wöhler »über eine leichte Darstellungsweise des übermangansäuren Kali's, worin folgende Stelle vorkommt: »Vermischt man dieses Salz (den mangansäuren Baryt) mit Wasser und leitet Kohlensäuregas hindurch, so wird es nach und nach in übermangansäuren Baryt verwandelt, der sich mit rother Farbe im Wasser auflöst. Auf diese Weise stellte Fromherz seine Mangansäure dar, die also in der That nichts anderes als übermangansaurer Baryt war.« — Schon früher hatte E. Mitscherlich in seiner interessanten Abhandlung über die Mangansäure etc. im XXV. Bande dieser Annalen, S. 297, bemerkt: »Was man bisher als Mangansäure angegeben hat, war entweder übermangansäures Kali oder übermangansäure Baryterde.« — Ich hielt es damals nicht für nöthig, hierauf etwas zu erwiedern, weil Jeder, der meine vor mehreren Jahren bekannt gemachte Bereitungsart der Mangansäure (Schweigg. Journ. Bd. XLI S. 258) durchliest, sogleich bemerken muß, daß jene Behauptung Mitscherlich's auf einem Versehen beruhe. Da nun aber dieses Versehen auch von einem anderen sehr achtbaren Chemiker begangen wird, so finde ich mich veranlaßt, dasselbe zu berichtigen. Zu diesem Zwecke ist weiter nichts nöthig, als die eigenen Worte meiner oben angeführten Abhandlung zu citiren. Bei der Angabe meiner Darstellungsweise der Mangansäure durch Zersetzung von mangansäurem Baryt mit kohlensäurem Gas bemerkte ich, daß die Flüssigkeit zuerst *sauren kohlensäuren und sauren mangansäuren Baryt* enthalte, und fuhr dann weiter fort, wie folgt: »Um den kohlensäuren Baryt abzu-

scheiden, wurde sie (die noch unreine Mangansäure) wenigstens während einer Viertelstunde im starken Kochen erhalten. Die von dem Bodensatze abgessene oder filtrirte Flüssigkeit hielt noch eine geringe Menge Baryt, der folglich in Verbindung mit Mangansäure war. *Er wurde leicht durch sorgfältigen Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgeschieden.* (Schw. Journ. Bd. XLI S. 259.) Es geht hieraus auf das Klarste hervor, daß die von mir bereitete Mangansäure vollkommen frei von Baryt war. — Wenn es auch im Interesse der Wissenschaft sehr gleichgültig ist, ob E. Mitscherlich, oder ich, oder ein anderer Chemiker die reine Mangansäure (Uebermangansäure) zuerst dargestellt habe, so ist es doch auch leicht begreiflich, daß man sich nicht gern eines Irrthums beschuldigen läßt, der in der That nicht existirt. Aus diesem Gesichtspunkte mögen die obigen Zeilen Entschuldigung finden.

Fromherz.

### Berichtigungen.

S. 80 Z. 13 v. u. st.  $\frac{1}{320000}$  l.  $\frac{1}{3166}$ .

S. 424 Z. 9. v. o. st.  $C^4H^8 + H^2O$  l.  $C^4H^8 + 2H^2O$ .

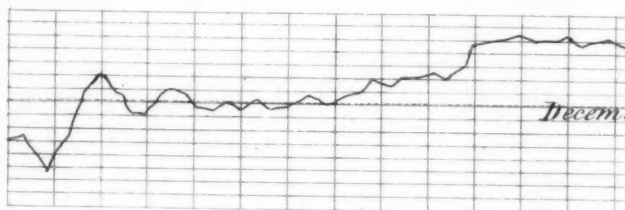
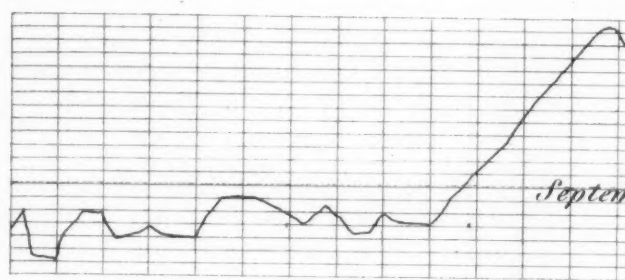
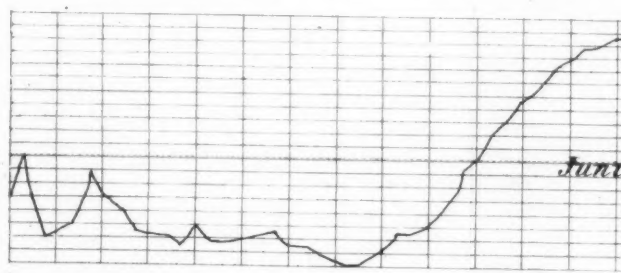
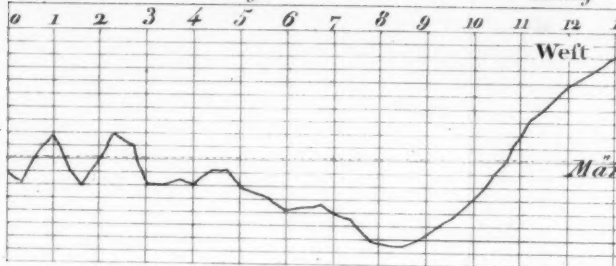
S. 533 Z. 9 v. u. st. Nickelerz l. Nadelierz.

-  
n  
-  
,  
r  
-  
.  
-  
-  
-  
e  
t  
n  
r  
n

Mitternacht

Morgen

Mittag

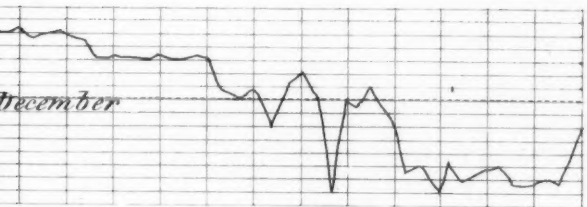
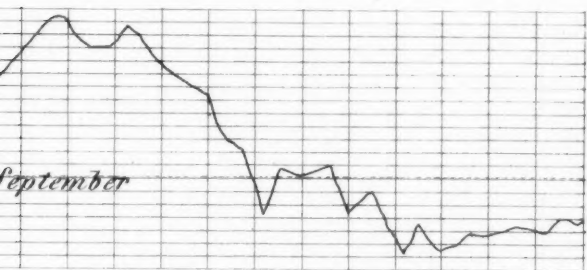
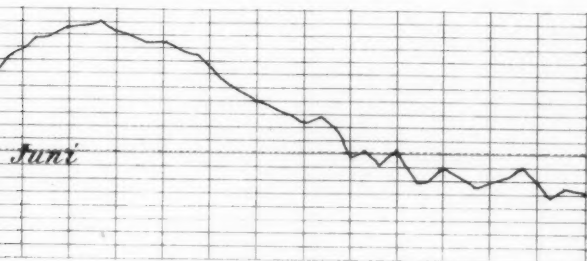
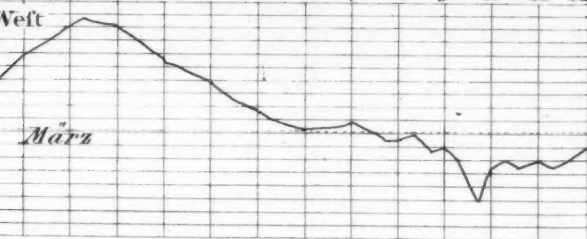


Oft



Mittag                      Abend                      Mitternacht  
 12   1   2   3   4   5   6   7   8   9   10   11   12  
 West

Taf. I.  
 zu S. 99.



0ft

Fig. 1

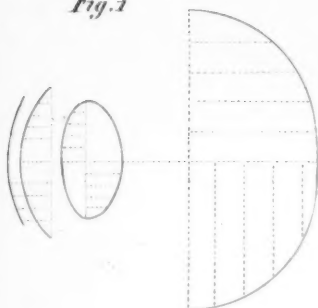


Fig. 2

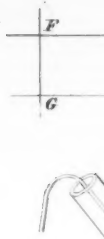


Fig. 3

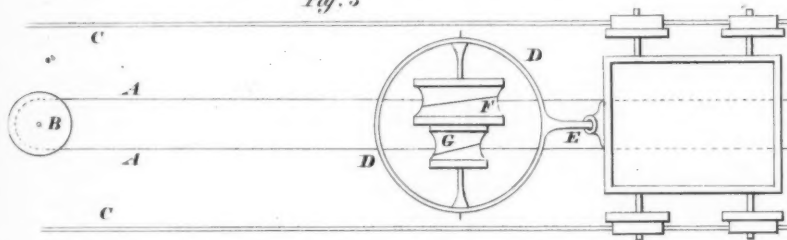


Fig. 6

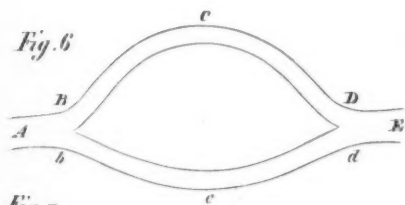


Fig. 7

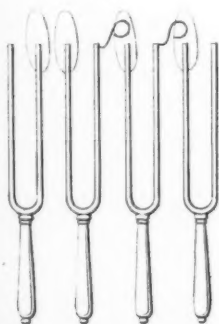


Fig. 10

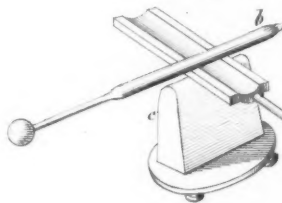


Fig. 8

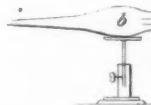
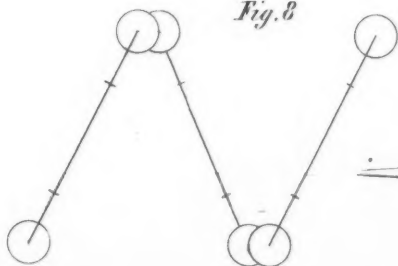


Fig. 4

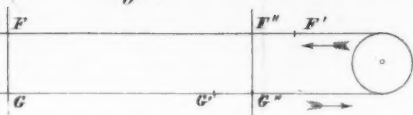


Fig. 5

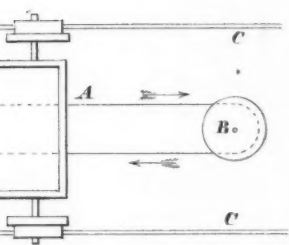
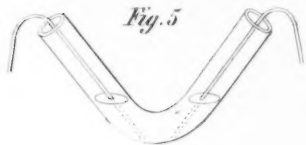


Fig. 10

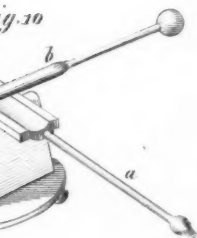


Fig. 9



Fig. 11

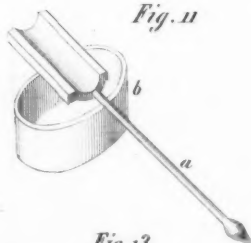


Fig. 13

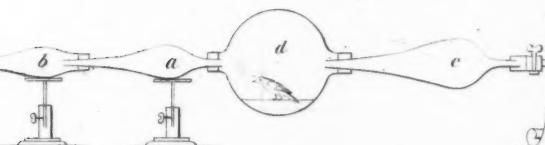


Fig. 12

Taf. II.

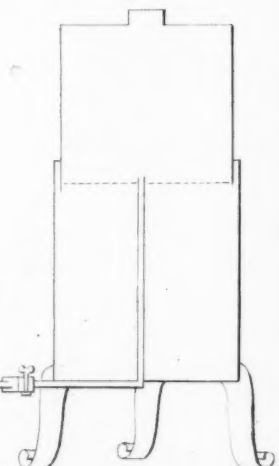
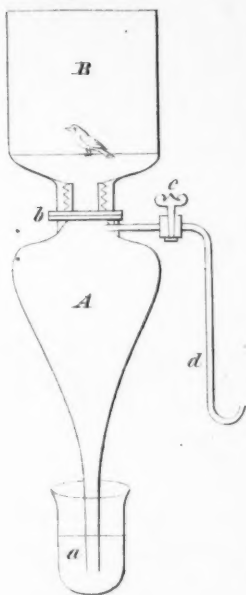




Fig. 20

Fig. 21

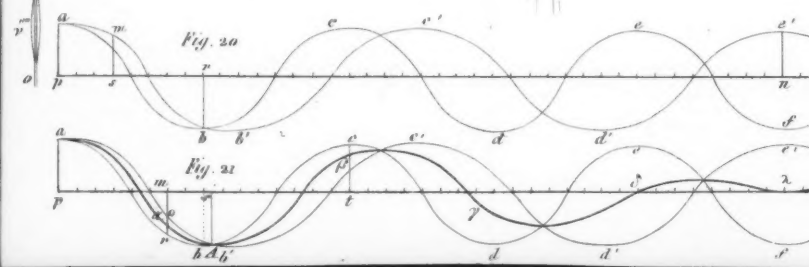


Fig. 18



Fig. 19



Fig. 9



Tab. III.

Fig. 11



Fig. 12



Fig. 13



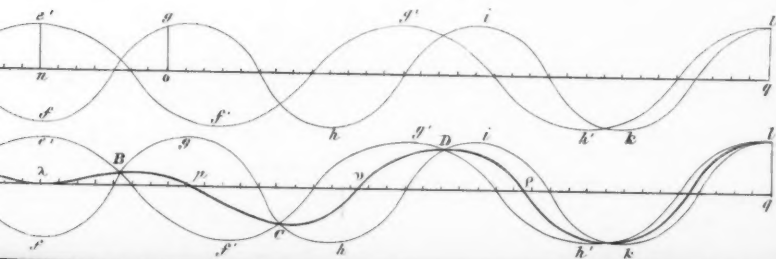
Fig. 14



Fig. 15



Fig. 16





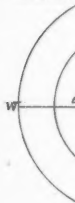
(+)



Win  
Fig. 1



Somme



An

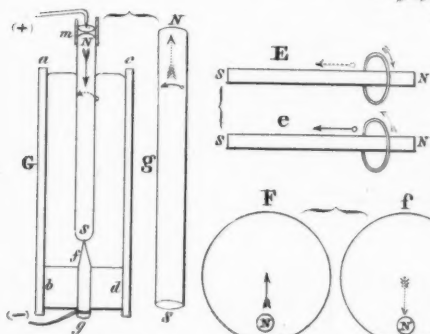
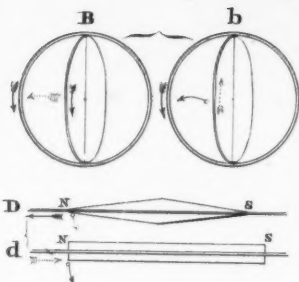
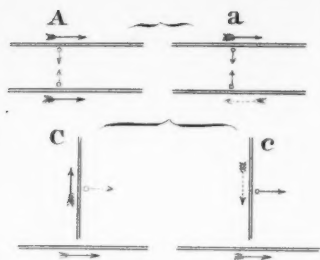


Fig. 5

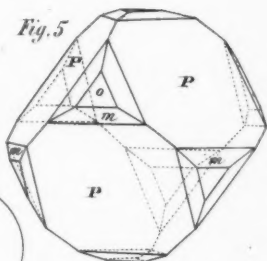


Fig. 6

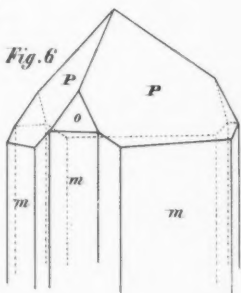


Fig. 7

